

掺 Gd^{3+} 的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体制备以及在防伪中的应用研究

王 翀¹, 王景华^{1,2}, 李冬冬¹, 余江波²

1. 西安邮电大学电子工程学院, 陕西 西安 710121

2. 中国科学院西安光学精密机械研究所, 瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119

摘 要 研究一种具有良好上转换发光性能的稀土掺杂发光材料, 对于防伪技术领域具有重要的意义。为了改善 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的上转换发光性能, 采用水热合成法成功制备了一系列 Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体, 并采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对样品的相纯度和晶体形貌尺寸进行表征; 在 980 nm 激光激发下, 通过荧光光谱测试对 $LiGd_xY_{1-x}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的上转换发光性能进行分析。首先, 研究了 $LiGd_xY_{1-x}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的晶体结构、尺寸、形貌和上转换发光性能的影响。结果显示, $LiGd_xY_{1-x}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体样品的 XRD 衍射峰与四方相的 $LiYF_4$ 标准卡(PDF # 17-0874)特征峰的位置完全对应且没有其他杂峰, SEM 实验结果显示晶体形貌为八面体形状, 表明成功合成了纯四方相的 $LiGd_xY_{1-x}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体; 荧光光谱测试结果显示, 样品的上转换发光强度随着 Gd^{3+} 掺杂比例的升高呈现出先增强后减弱的趋势, 并且在 Gd^{3+} 掺杂浓度为 30 mol% 时达到最强。其次, 进一步研究了 Gd^{3+} 掺杂浓度 30 mol% 样品的上转换发光性能与激发功率之间的关系, 激发功率为 0.5~1.5 W。 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的红色和绿色上转换发光强度之比(R/G)随着激发功率的增加只发生大约 12% 的变化, 样品的上转换发光并没有因为激发功率的增加而发生明显的变色, 仍然可以发出稳定明亮的绿色光。这一现象表明, Gd^{3+} 的掺入很好地改善了样品的上转换发光性能, 这种稳定高效的发光性能保证了其良好的防伪性能。最后, 将 Gd^{3+} 掺杂浓度为 30 mol% 的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体粉末与丝网金属油墨按照一定比例混合制成丝网防伪油墨, 通过丝网印刷技术在玻璃基底上印制了“西安”字样的防伪标识图案, 经过干燥处理后在 980 nm 激光的激发下, 发出明亮且稳定的绿色可见光, 制成的防伪标识图案具有发光强度高、易于识别、不易脱落的特点, 可被广泛应用于防伪领域。

关键词 上转换发光; $Li(Gd_xY_{1-x})_{0.79}F_4 : Yb_{0.2}/Ho_{0.01}$; 微米晶体; 水热合成法; 防伪识别; 丝网印刷

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3581-07

引 言

近年来, 稀土功能材料在各个行业都有着广泛的应用, 而稀土发光材料的应用一直是研究的重点和热点。由于稀土元素独特的 4f 电子构型产生的光学性质, 稀土掺杂发光材料的发光颜色极其丰富, 并且在可见光波段具有良好的发射效率。正是由于这种特殊的发光性能, 上转换发光材料在彩色立体显示、生物医学成像、防伪技术等领域具有广泛的应用^[1-2]。如今, 各式各样的假冒伪劣产品被生产出来, 给消费者本身以及整个社会造成了重大的安全隐患和经济影响, 因此研发先进防伪技术是解决这些问题的的重要途径^[3-5]。目前, 荧光防伪技术已非常成熟, 并已经广泛地应用于防伪领域,

而稀土掺杂的上转换发光材料与传统的荧光防伪材料相比, 具有发射峰窄、荧光特性易调控、无毒、隐蔽性好、耐光漂白等优点, 成为了荧光防伪领域的研究热点^[6-9]。

除了 $NaYF_4$ 和 $NaGdF_4$ 晶体这两种高效的上转换发光材料之外, 纯四方相的 $LiYF_4$ 晶体已经被证明是一种良好的上转换发光基质, 具有较低的声子能量, 可以有效地减少无辐射跃迁带来的能量损失^[10-12]。Gao^[13] 等采用水热法合成了 Yb^{3+}/Er^{3+} , Ho^{3+} 三掺杂的 $LiYF_4$ 晶体微粒, 得到了很好的上转换发光效果; Li 等^[14] 团队证明了水热法合成的 $LiYF_4 : 0.2Yb^{3+}/0.01Ho^{3+}$ 晶体比 $NaGdF_4 : 0.2Yb^{3+}/0.5Ho^{3+}$ 晶体的上转换发光性能更加高效且稳定。在已有的研究中发现 Gd^{3+} 的掺入可以有效增强 $NaYF_4$ 纳米粒子的上转换发光强度, Gd^{3+} 的掺入促进了 $NaYF_4$ 纳米晶体从立方相到六方相

收稿日期: 2021-08-26, 修订日期: 2022-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(61805199), 陕西省自然科学基金项目(2020JM-578)资助

作者简介: 王 翀, 1972 年生, 西安邮电大学电子工程学院副教授 e-mail: cw72@xupt.edu.cn

的相变、尺寸的减小,主要原因是 Gd^{3+} 的掺入导致了 $NaYF_4$ 纳米晶体的晶格畸变,晶格畸变效应可以增加敏化离子和活化离子之间能量转移的概率,从而提高晶体的上转换发光效率,所以将 Gd^{3+} 掺杂到 $LiYF_4$ 晶体可能也会发生晶格畸变效应^[15-18]。本工作将 Gd^{3+} 引入 $LiYF_4 : 0.2Yb^{3+} / 0.01Ho^{3+}$ 中来提高它的上转换发光效率,首先采用水热合成法制备了不同浓度 Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体,然后通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对微晶的结构、形貌尺寸进行了表征和分析;在 980 nm 激光的激发下对不同浓度 Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体进行发光性能的分析;然后,选择 Gd^{3+} 最佳掺杂浓度掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体进行了发光性能的分析。选择具有高度稳定的上转换发光性能的 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb_{0.2} / Ho_{0.01}$ 微米晶体制成防伪油墨,通过丝网印刷技术印制了“西安”字样的防伪标识图案。在 980 nm 激光辐照下,防伪图案发光强度高、易于识别,在防伪领域具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司生产的 SH05-3T 型电热套磁力搅拌器、上海昕仪仪器有限公司生产的 XY-GZ-500 型鼓风干燥箱、XY-ZKF-1B 型真空干燥箱,广州吉迪仪器有限公司生产的 JIDI-20D 型离心机,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产的六水硝酸钆 [$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%]、六水硝酸铈 [$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%]、五水硝酸镱 [$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.99%],天津大茂化学试剂厂生产的乙二胺四乙酸($C_{10}H_{16}N_2O_8$, EDTA, AR),上海萨恩化学技术有限公司生产的五水硝酸钬 [$Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.99%],天津市恒兴试剂制造有限公司生产的氟化铵(NH_4F , AR),上海展云化工有限公司生产的氟化锂(LiF , AR)。

1.2 水热法制备 $Li(Gd_xY_{1-x})_{0.79}F_4 : Yb_{0.2} / Ho_{0.01}$ 微米晶体

$Li(Gd_xY_{1-x})_{0.79}F_4 : Yb_{0.2} / Ho_{0.01}$ 微米晶体粒子采用水热法合成。首先,取 20 mL 的去离子水加入烧杯中,将 1 mmol 的 EDTA 溶于水,在 60 °C 恒温加热的辅助条件下剧烈搅拌 10 min,直至完全溶解。然后向烧杯中加入 1 mmol 的稀土硝酸盐混合溶液, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 的比例分别为 $0.79-x$, x , 0.2 和 0.01,剧烈搅拌 10 分钟,其中 $x=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ mol%。最后,向烧杯中缓慢加入 20 mmol LiF 和 5 mmol NH_4F 的混合溶液,持续搅拌大约 30 min 后,形成乳白色液体。将溶液缓慢地倒入到 100 mL 高压反应釜中,在 230 °C 加热 48 h。将去除上清液后得到的白色沉淀物,分别用无水乙醇和超纯水洗涤并离心数次。然后在真空干燥箱中 60 °C 干燥 12 h,最终将样品研磨后收集。

1.3 样品的仪器测试

首先对样品进行 X 射线衍射测试。采用 BUKER D8

ADVANCE 型的 X 射线衍射仪对 $Li(Gd_xY_{1-x})_{0.79}F_4 : Yb_{0.2} / Ho_{0.01}$ 微米晶体粉末进行相纯度测试,实验所用的测试仪器参数为: 40 mA 和 40 kV, Cu 靶 $K\alpha$, λ 为 0.154 6 nm, 2θ 范围是 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。然后使用蔡司 ZEISS sigma 500 场发射扫描电子显微镜对 $Li(Gd_xY_{1-x})_{0.79}F_4 : Yb_{0.2} / Ho_{0.01}$ 微晶的晶体形貌和尺寸进行了表征。再使用 0~2 W 功率可调的 980nm 的激光器作为泵浦光源进行激发,采用日立 F-4500 型荧光光谱仪对样品进行荧光光谱测试。上转换荧光寿命测试采用的是英国爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪 FLS1000 型,激发波长 980 nm。在黑暗无光的条件下采用 980 nm 激光器对防伪图案进行辐照,并用单反相机拍摄发光的防伪图案。

2 结果与讨论

2.1 $LiGd_xY_{1-x}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体结构与形貌研究

图 1 显示 Gd^{3+} 掺杂浓度为 $x(x=0 \sim 60$ mol%) 的 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体粒子的 X 射线衍射图谱。由 XRD 图谱可以观察到,样品的 X 射线衍射峰与四方相中 $LiYF_4$ 的标准卡 PDF # 17-0874 完全对应,只有当较高浓度的 Gd^{3+} 掺杂到 $LiYF_4 : Yb_{0.2} / Ho_{0.01}$ 的主体中时,出现了一些微弱的 GdF_3 的特征峰。表明实验成功合成了纯四方相的 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体。

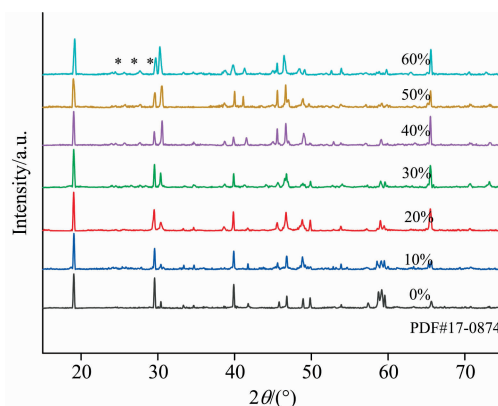


图 1 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$

图 2 是 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体粒子的 SEM 测试结果。为了探究 Gd^{3+} 掺杂浓度对于 $LiYF_4$ 晶体形貌尺寸的影响,图 2(a)所示是无 Gd^{3+} 掺杂样品的 SEM 图谱,微米晶体的形貌呈八面体形状,图 2(b)和(c)分别为 Gd^{3+} 掺杂浓度 30 mol% 和 50 mol% 样品的扫描电镜图,平均尺寸约为 60 μm 。从图中可以看出 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+} / Ho^{3+}$ 微米晶体形貌为八面体结构、形貌规则且分散均匀、晶体表面整体上比较光滑,随着 Gd^{3+} 的掺杂浓度提高,晶体尺寸没有发生明显改变,只是引起了 $LiYF_4$ 晶体的晶格畸变。

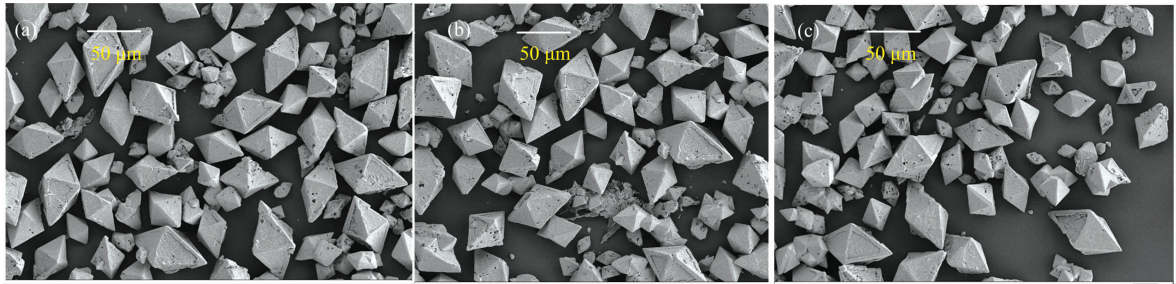


图 2 样品的 SEM 图谱

(a): Gd³⁺ 掺杂浓度为 0 mol%; (b): Gd³⁺ 掺杂浓度为 30 mol%; (c): Gd³⁺ 掺杂浓度为 50 mol%

Fig. 2 SEM spectrum of the sample

(a): Gd³⁺ doping concentration is 0 mol%; (b): Gd³⁺ doping concentration is 30 mol%; (c): Gd³⁺ doping concentration is 50 mol%

2.2 LiGd_xY_{1-x}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体的上转换发光性能研究

为了探究 Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体在 980 nm 激光激发下的上转换发光性能, 对样品的荧光光谱进行了测试。如图 3(a) 所示, 在发射波长为 450~770 nm 范围内, 当 Gd³⁺ 的掺杂浓度为 30 mol% 的时候, LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体的发光强度最大。Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体的主要发射峰包括: 480 nm 的弱蓝色发射峰、535 和 543 nm 的强绿色发射峰、638 和 657 nm 的弱红色发射峰、750 nm 的近红外发射峰。如图 3(b) 所示, 在黑暗无光的环境下使用 980 nm 激光辐照制备好的 Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体粉末样品的发光图。

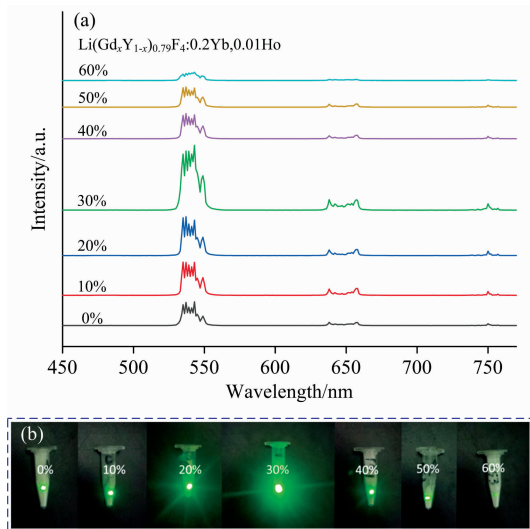


图 3 (a) Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体荧光光谱图; (b) 980 nm 激发下 Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体发光图

Fig. 3 (a) Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micro-crystal fluorescence spectrum; (b) Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micro-crystal luminescence under 980 nm excitation

LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体的荧光强度对比图, 由图可以明显地看出, 上转换发光强度整体被提高了约 3 倍。图 4(b) 是在 980 nm 激光的激发下 Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体粒子的能级跃迁示意图, Yb³⁺ 先从 ²F_{7/2} 能级跃迁到 ²F_{5/2} 能级, 然后通过 ET1(能量转移)过程以及由 CR1(交叉弛豫)和 CR2 引起的 ET2, ET3 以及 MPR(多声子弛豫过程)引发了随后一系列的辐射跃迁, 包括: Ho³⁺ 在 480 nm (³K₈₅F₂₅F₃ → ⁵I₈)微弱的蓝色发射峰、535 nm(⁵F₄ → ⁵I₈)和

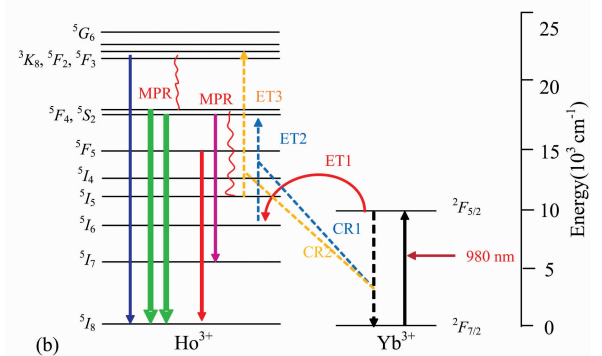
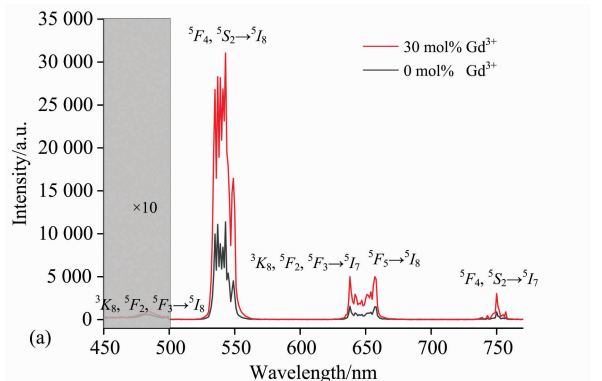


图 4 (a) Gd³⁺ 掺杂浓度分别为 0 和 30 mol% 的 LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体的荧光光谱; (b) Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ 微米晶体的能级跃迁图

Fig. 4 (a) 0 and 30 mol% concentration of Gd³⁺ ion doped LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystal Up-conversion luminescence; (b) Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystal energy level transition diagram

图 4(a) 是 Gd³⁺ 掺杂浓度分别为 0 和 30 mol% 的

543 nm ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$) 的强绿色发射峰、638 nm ($^3K_8, ^5F_2, ^5F_3 \leftarrow ^5I_7$) 和 657 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) 的较弱的红色发射峰、750 nm ($^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_7$) 的弱近红外发射峰。由于 480 nm 的蓝色发射强度非常微弱, 所以图 4(a) 中对于 450~500 nm 范围(灰色阴影部分)的发光强度乘了 10 倍。以下对于发光性能的研究的主要是对绿色发光(535, 543 nm)和红色发光(638, 657 nm)的探究。

图 5 为 0 mol% Gd^{3+} 和 30 mol% Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体在 980 nm 激光激发下 540 nm 处的上转换荧光寿命。30 mol% Gd^{3+} 掺杂的样品上转换荧光寿命比无 Gd^{3+} 掺杂样品的更长一些, 荧光寿命大概提高了 9.7%, 说明 Gd^{3+} 的掺入一定程度上使得 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体的上转换荧光寿命更长。

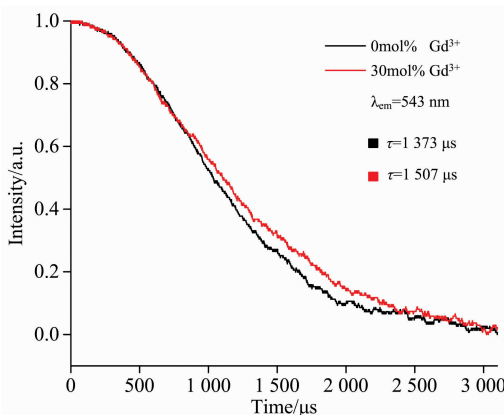


图 5 0 mol% Gd^{3+} , 30 mol% Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体上转换荧光寿命

Fig. 5 Upconversion fluorescence lifetime of $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ microparticle crystals doped with 0 mol% Gd^{3+} and 30 mol% Gd^{3+} ions

图 6(a)是在一定功率的 980 nm 激光激发下, 不同浓度的 Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体的最强上转换发光部分(绿色发光)的强度变化图。关于 Gd^{3+} 掺入 $LiYF_4$ 晶体中上转换发光强度的增加效应, 有两种解释: 纳米尺寸效应、晶格畸变, 由于晶体尺寸达到了 60 μm , 所以不可能是纳米尺寸效应。实验中随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的不断提高, $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体的发光强度随之提高, 当 Gd^{3+} 掺杂浓度为 30 mol% 时的发光强度达到最大, 而晶体的尺寸并没有随着 Gd^{3+} 掺杂浓度的提高而发生明显的变化, 这说明很可能是晶格畸变所导致。分析认为 Gd^{3+} 的离子半径稍大于 Y^{3+} 的离子半径, 在 $LiYF_4$ 晶体中, Gd^{3+} 的共掺会替代部分的 Y^{3+} , 就会造成 $LiYF_4$ 晶体的晶格发生畸变, 导致 $LiYF_4$ 晶体场的对称性降低, 这种晶格畸变就会造成跃迁概率和 Ho^{3+} 激发态粒子数增加, Yb^{3+} 与 Ho^{3+} 之间的能量转移速率也随之增加, 使 Ho^{3+} 的上转换发光得到了显著的增强, 从而使得 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体的上转换发光强度增强。选取最佳浓度 Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 作为防伪油墨的原材料。图 6(b) 是不同浓度的 Gd^{3+} 共掺 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微晶绿色发射强度比 ($G\% = I_{525-560 nm} / I_{450-770 nm}$)

$I_{450-770 nm}$) 与红色发射强度比 ($R\% = I_{630-665 nm} / I_{450-770 nm}$)。随着 Gd^{3+} 在 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb_{0.2}/Ho_{0.01}$ 中的共掺浓度的增加, 样品显示出主要的绿色发射和微弱的红色发射, 并且绿色发射强度比和红色发射强度比几乎不变 ($\delta R\% = R\%_{max} - R\%_{min} = 0.2\%$, $\delta G\% = G\%_{max} - G\%_{min} = 0.4\%$)。因此, 不同 Gd^{3+} 共掺浓度的样品都发射出高度稳定的绿光。

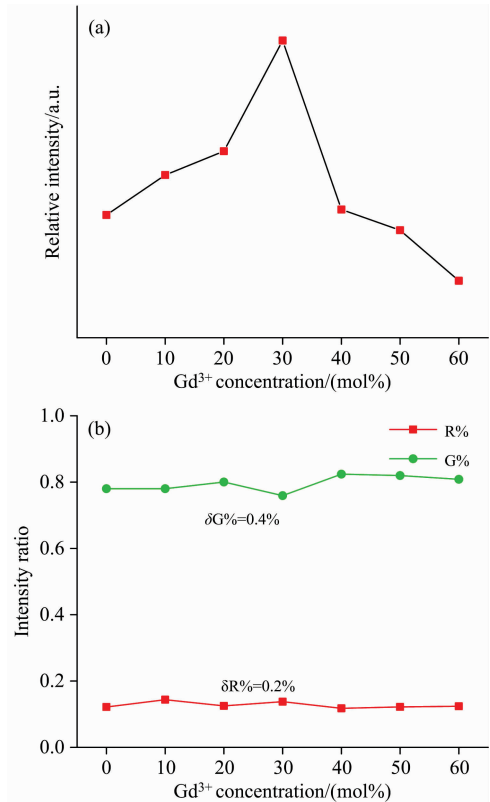


图 6 (a) 不同浓度 Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体发光强度图; (b) 红色发光强度比 $R\%$ ($R\% = I_{630-665 nm} / I_{450-770 nm}$) 和绿色发光强度比 $G\%$ ($G\% = I_{525-560 nm} / I_{450-770 nm}$)

Fig. 6 (a) Different concentrations of Gd^{3+} ion doped $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ micro-crystal luminescence intensity graph; (b) red luminescence intensity ratio $R\%$ ($R\% = I_{630-665 nm} / I_{450-770 nm}$) and green luminescence intensity ratio $G\%$ ($G\% = I_{525-560 nm} / I_{450-770 nm}$)

图 7(a) 显示 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体在激发功率为 0.5~1.5 W 可变的 980 nm 激光激发下对应的荧光光谱。随着激发功率的增加, $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的发光强度整体随之提高。图 7(b) 是激发功率为 0.5~1.5 W 时的 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微晶的红色发光强度与绿色发光的强度之比 ($R/G = I_{630-665 nm} / I_{525-560 nm}$)。在 0.5~1.5 W 范围内, 随着激发功率的增加, 样品的红色和绿色发射强度比只增加了约 12%, 说明 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的上转换发光单色性是高度稳定的, 激发功率的改变对其上转换发光性能影响很小, 这种稳定且高效的发光性能对于在防伪识别方面的应用有非常重要的

意义。

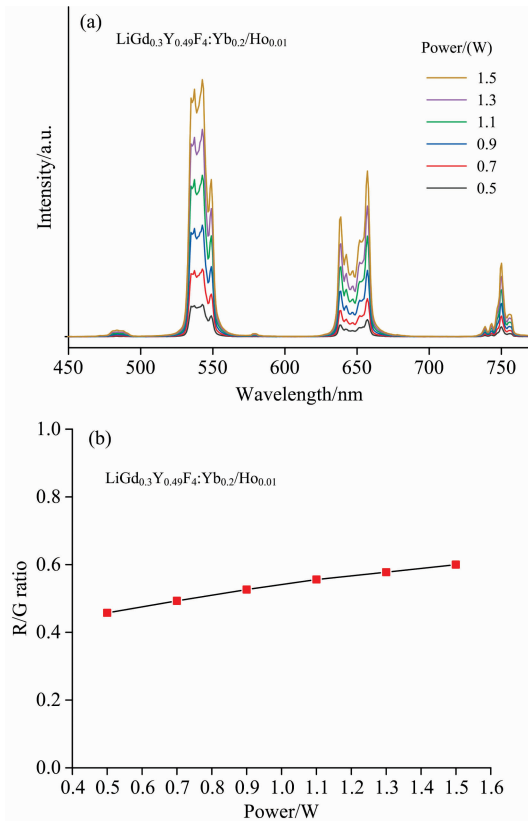


图 7 (a) 980 nm 激光激发功率为 0.5~1.5 W 范围的荧光光谱图; (b) 激发功率为 0.5~1.5 W 时的红色与绿色发光强度之比 ($R/G=I_{630\sim 665\text{ nm}}/I_{525\sim 560\text{ nm}}$)

Fig. 7 (a) Fluorescence spectrum of 980nm laser with excitation power of 0.5 ~ 1.5 W; (b) ratio of red to green luminous intensity when excitation power is 0.5 ~ 1.5 W ($R/G=I_{630\sim 665\text{ nm}}/I_{525\sim 560\text{ nm}}$)

2.3 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体在防伪中的应用

稀土掺杂发光材料可应用于防伪识别、指纹识别、生物医学等多个方面。由于稀土掺杂上转换发光材料的发光性能很高,所以在防伪识别方面显的尤为突出。防伪图案是由丝网印刷制作而成的,制作过程如图 8(a)所示,首先将所制备的 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 上转换荧光微米粒子进行充分研磨,然后与丝网金属油墨按照 5 mg 样品 1 mL 油墨的比例均匀混合制成防伪油墨,将制好的防伪油墨倒在丝网印刷模板上然后使用涂刷器进行反复的刷制,就可以成功地将“西安”字样的防伪图案印刷在丝网印刷模板下方的玻璃片上,得到了上转换发光防伪图案。将印刷的防伪图案在干燥箱内干燥处理后,在 980 nm 激光的辐照下,使用单反相机在

黑暗无光的环境中拍摄发光防伪图案。为了保证拍摄质量,在摄像头前加装滤光片滤除强激发光的干扰。图 8(b)是已经制作完成的“西安”字样的发光防伪图案,左边是自然光下印制在玻璃上的防伪图案,右边是在 980 nm 激光辐照下的防伪图案的发光图片,可以观察到明亮的绿色发光。发光图案不太完整的部分,是由于扩束镜的放大面积有限不能完全辐照整个图案造成的。制成的防伪标识图案在玻璃基底表面的附着力好、不易脱落,并具有发光强度高、单色性好、易于识别、细节清晰等优点,是一种良好的发光防伪材料。

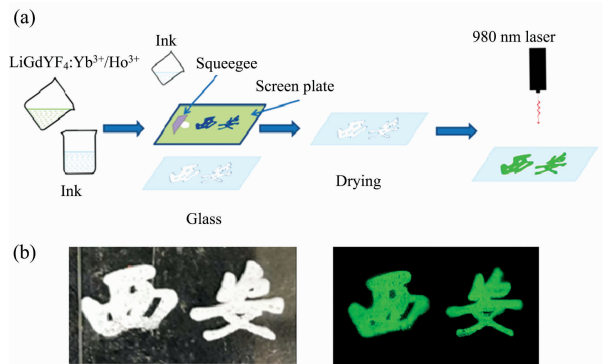


图 8 (a) 防伪图案的丝网印刷过程图;

(b) 丝网印刷的上转换发光防伪图案

Fig. 8 (a) Screen printing process diagram of anti-counterfeiting pattern; (b) Screen printing up-conversion light-emitting anti-counterfeiting pattern

3 结 论

通过水热合成法成功制备了掺杂不同浓度 Gd^{3+} 的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体粒子,并获得了具有高度稳定和高效的上转换发光性能的纯四方相、尺寸约为 $60\ \mu\text{m}$ 的单分散八面体形状的 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体。随着 Gd^{3+} 在 $Li(Y_{1-x}Gd_x)_{0.79}F_4 : Yb_{0.2}/Ho_{0.01}$ 中的共掺浓度的增加,在 Gd^{3+} 掺杂为 30 mol% 的时候发光强度最强,表明 Gd^{3+} 掺入导致 $LiYF_4$ 晶体的晶格畸变,提高了上转换发光效率,改善了样品的上转换发光强度。在 0.5~1.5 W 的激发功率下, $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体的绿色与红色发光强度之比 (R/G) 只发生了约 12% 的变化,说明 $LiGd_{0.3}Y_{0.49}F_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微米晶体在不同激发功率时具有高稳定性的绿色发光。最后,将浓度为 30 mol% Gd^{3+} 掺杂的 $LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ 微粒晶体制成防伪油墨,通过丝网印刷制成的防伪图案在自然光环境下没有发光,在 980 nm 激光的辐照下图案显示出明亮的绿色发光。良好的上转换发光性能,使其在防伪技术领域具有广阔的应用前景。

References

- [1] Lin J D, Yang C B, Huang P, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125214(1-8).
- [2] Wang S X, Lin J D, Li X Y, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 16151.
- [3] Huang H, Chen J K, Liu Y T, et al. *Small*, 2020, 16: 2000708(1-12).
- [4] Wang S B, Lin J D, He Y W, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124889(1-10).
- [5] Li W C, He Q, Xu J X, et al. *Journal of Luminescence*, 2020, 227: 117396(1-29).
- [6] Zheng Y, Deng L Z, Li J P, et al. *Photonics Research*, 2019, 7(4): 486.
- [7] Na H, Jeong J S, Chang H J, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(13): 7461.
- [8] Chen X, Xu W, Song H W, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 9071.
- [9] WANG Chong, MO Jian-ye, LI Dong-dong, et al(王 翀, 磨建业, 李东东). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2021, 41(5): 1525.
- [10] Gao W, Dong J, Wang Z J, et al. *Materials Research Bulletin*, 2017, 91: 77.
- [11] Hong A R, Kim S Y, Cho S H, et al. *Dyes and Pigments*, 2016, 139: 831.
- [12] Xiao Y, Kuang X Y, Yeung Y Y, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(37): 21074.
- [13] Gao W, Wang R B, Han Q Y, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(5): 2349.
- [14] Li W C, Xu J X, He Q, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 845: 1.
- [15] Hu R X, Wang H Y, Zheng T, et al. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(1): 20.
- [16] Sun Y Z, Bi H F, Wang T, et al. *Materials Science and Engineering: B*, 2020, 261: 1.
- [17] Vukovic M, Mancic L, Dinic I, et al. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, 17(3): 1445.
- [18] Janani K, Ramasubramanian S, Thangavel R, et al. *Solid State Sciences*, 2019, 91: 119.

Preparation of Gd³⁺-Doped LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ Micro-Crystal and the Application Research in Anti-Counterfeiting

WANG Chong¹, WANG Jing-hua^{1,2}, LI Dong-dong¹, SHE Jiang-bo²

1. School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China

2. State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China

Abstract The purpose of this paper is to study a rare earth doped luminescent material with good up-conversion luminescence performance, which is of great significance in anti-counterfeiting technology. In order to improve the up-conversion luminescence performance of LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystals, a series of Gd³⁺-doped LiYF₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystals were successfully prepared by hydrothermal synthesis method. XRD and Scanning electron microscope (SEM) were used to characterize the samples' phase purity and crystal morphology. Fluorescence spectra analyzed the upconversion luminescence properties of LiGd_xY_{1-x}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystals under 980nm laser excitation. Firstly, the crystal structure, size, morphology and upconversion luminescence properties of LiGd_xY_{1-x}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystals were investigated. The results show that the XRD diffraction peaks of LiGd_xY_{1-x}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystal samples are exactly corresponding to the characteristic peaks of the tetragonal LiYF₄ standard card (PDF # 17-0874) without other peaks. The SEM characterization results show that the crystal morphology is octahedral. It shows that LiGd_xY_{1-x}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystal with pure tetragonal phase was successfully synthesized. Fluorescence spectrum test results showed that the up-conversion luminescence intensity of the samples increased first and then decreased with the increase of Gd³⁺ ion doping concentration and reached the maximum when Gd³⁺ ion doping concentration was 30 mol%. Secondly, the relationship between the up-conversion luminescence performance and the excitation power of Gd³⁺ doping concentration of 30 mol% was further studied, and the excitation power was 0.5~1.5 W. The red and green upconversion luminescence intensity (R/G) ratio of LiGd_{0.3}Y_{0.49}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystal only changes about 12% with the increase of excitation power. The upconversion luminescence of LiGd_{0.3}Y_{0.49}F₄ : Yb³⁺/Ho³⁺ micron crystal does not change obviously with the increase of excitation power, but still emits stable and bright green light. This phenomenon shows that incorporating Gd³⁺ ions greatly improves the up-conversion luminescence performance of the samples, and this stable and efficient luminescence performance guarantees its good anti-counterfeiting performance. Finally,

$LiYF_4 : Yb^{3+}/Ho^{3+}$ micron crystal powder with Gd^{3+} ion doping concentration of 30 mol% was mixed with screen metal ink in a certain proportion to produce screen anti-counterfeiting ink, and then the anti-counterfeiting logo pattern of “Xi’an” was printed on the glass base by screen printing technology. After drying treatment, under the excitation of 980 nm laser, it emits bright and stable green visible light, and the anti-counterfeiting logo made has the characteristics of high luminous intensity, easy to identify and not easy to fall off, which can be widely used in the field of anti-counterfeiting.

Keywords Up-conversion luminescence; $Li(Gd_x Y_{1-x})_{0.79} F_4 : Yb_{0.2}/Ho_{0.01}$; Micron crystals; Hydrothermal synthesis method; Anti-counterfeiting identification; Screen printing

(Received Aug. 26, 2021; accepted Mar. 1, 2022)

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。
2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。
3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 建议经专业英语翻译机构润色, 与中文摘要相对应。用 A4 复印纸单面打印。
4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。